

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-215960

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月8日

C-6843-2G

K-6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 導電性高分子センサ

⑰ 特 願 昭62-48683

⑱ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑲ 発 明 者 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166-3  
⑲ 発 明 者 杉 本 隆 一 大阪府和泉市弥生町3丁目1番5-202  
⑲ 出 願 人 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166-3  
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑲ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性高分子センサ

## 2. 特許請求の範囲

1) 導電性高分子接合体と感知対象物質とが接することによる導電性高分子接合体の接合特性の変化を検知して感知対象物を検出することの特徴とする導電性高分子接合体からなるセンサ。

2) 導電性高分子接合体が、1層の導電性高分子層を含む複数層から構成される接合体である特許請求の範囲第1項記載のセンサ。

3) 導電性高分子接合体が、2層以上の導電性高分子層、もしくは2層以上の導電性高分子層を含む複数層から構成される接合体である特許請求の範囲第1項記載のセンサ。

4) 接合特性の変化が整流特性の変化である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のセンサ。

5) 接合特性の変化が開放電位の変化である特

許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のセンサ。

6) 感知対象物質が気体あるいは液体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載のセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気体あるいは液体の感知対象物質を検知するセンサに関する。さらに詳しくは導電性高分子接合体が感知対象物質に曝された時に接合特性が変化することを利用して感知対象物質を検知することができるようにしたセンサに関する。

(従来技術)

主鎖に共役系の発達した高分子化合物が近年導電性高分子として数多く知られるようになった。これらの導電性高分子化合物は、不純物がドーピングされると導電率が大きく変化し、しかも不純物の量を制御することにより絶縁体から半導体、導電体へとその導電率を任意に制御することが可能であるという特徴がある。またこれらの導電性

高分子化合物を湿度、温度、ガス、臭い、光、放射線、圧力などの種々のセンサとして利用することも提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら導電性高分子を用いてこれらを検知する方法としては従来は導電性高分子の導電率の変化を直接測定する方法しか知られていなかった。一方、導電性高分子は、*n*型あるいは*p*型にドーピングした異種導電性高分子間で、あるいは同種導電性高分子であっても*n*型と*p*型の間で、さらには適当な金属や無機化合物との間で接合を形成すると、その接合の種類によりダイオード、あるいは電界効果型トランジスターをはじめ各種の特徴的な接合特性、例えば電流-電圧特性、容量-電圧特性を示す事が知られている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、逆にあらかじめ脱ドーピング状態あるいは適当な量ドーピングされた状態の導電性高分子と、金属や導電性あるいは半導電性の無機化合物、あるいはドーピングされた導電性高分子の接合、さら

にはそれらを複数層重ねた接合を形成したセンサを作成し、これを適当な気体あるいは液体状の感知対象物質に曝した場合に感知対象物質が導電性高分子中に拡散して導電性高分子がドーピングされ、あるいはドーピング量に変化が生ずる結果、導電性高分子の電子エネルギー状態が変わるために、接合特性が変化することを利用してセンサに応用することを考察し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、導電性高分子接合体と感知対象物質とが接することによる導電性高分子接合体の接合特性の変化を検知して感知対象物質を検出することの特徴とする導電性高分子接合体からなるセンサである。

本発明において用いられる導電性高分子とは、主鎖に共役系が発達した構造を有する高分子化合物であって、例えばポリアセチレン、ポリジアセチレン、置換ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリセレノフェン、ポリチアジール、ポリ

アニリン、ポリアズレンなどが挙げられ、ポリエー、ポリイ、ポリメチンイミン、ポリフェニレンなどの共役系骨格を有するのみならず何れも使用することができる。

本発明に用いられる導電性高分子接合体の構成は、少なくとも1層の導電性高分子層と、金属もしくは無機の導電体または半導体からなる構成であるか、または少なくとも2層の導電性高分子層からなる構成であるか、あるいはそれらをさらに複数層重ねた構成である。

本発明のセンサの構造の例を図で説明する。第1図は一对の電極間に導電性高分子層と金属層とからなる接合を形成した例である。第2図は2層の導電性高分子層により接合を形成した例であり、第3図は3層の導電性高分子層により接合が形成された例である。あるいはまた、第4図に示したようにFET（電界効果トランジスター）型構造として用いることもできる。

本発明のセンサで検出される感知対象物質としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、沃化水

素、硝酸、硫酸、磷酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲン（沃素を除く）、塩化鉄、塩化モリブデン、塩化錫、塩化チオニル、塩化硅素、四塩化チタン、酸化硫黄、酸化窒素、一酸化炭素、アンモニア、アミン化合物など、導電性高分子と気体あるいは液体または溶液状で接触して導電性高分子にドーピングされるものであれば何れの物質も感知対象物質として検出することが可能である。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

実施例-1

ネサガラス板を陽極として、ニッケル板を陰極として用いて、約0.1モル/lのピロール、0.1モル/lのリチウム四フッ化ホウ素（LiBF<sub>4</sub>）を含むアセトニトリル溶液中で、4Vの電圧で電解重合を行ってネサガラス板上に厚さ約0.8μmのポリピロール薄膜を形成した。電極を取りだして、アセトニトリルで洗浄し、乾燥させたあと引き続き、1.2モル/lのベンゼン、0.1モル/lの塩

化第二銅と0.1モル/lのリチウム六フッ化ホウ素 ( $\text{LiAsF}_6$ ) を含むニトロベンゼン溶液中に同じ電極を入れて、30Vの電圧で電解重合することによりさらに、ポリピロール薄膜の上に厚さ約0.6  $\mu$  のポリパラフェニレン薄膜を形成した。その後、両電極間を短絡して脱ドーブした。次に0.2モル/lのリチウム四フッ化ホウ素 ( $\text{LiBF}_4$ ) を含む炭酸プロピレンの電解液中で、リチウム電極に対して3.0Vの電圧を印加してポリピロールのみドーブした。

電極を取り出してアセトニトリルで洗浄し、乾燥した後、ポリパラフェニレン膜の上にくし型の金電極を蒸着した。このセンサの構造の断面図を第5図に、上面図を第6図に示す。この接合の、ポリパラフェニレンをプラスに、ポリピロールをマイナスにして測定した電圧-電流特性を第7図中の点線で示す。この場合電流は小さく、略線形特性を示す。このセンサを室温で、飽和蒸気圧の三酸化硫黄ガスに10秒間曝したあと、約1時間後に電圧-電流特性を測定したところ、第7図の実

線で示すように明瞭な整流特性を示した。

従って、適当なマイナス及びプラスの電圧点での電流値を測定しその比を見れば、あるいはプラス圧を印加時の電流変化によって、三酸化硫黄ガスを検知することができる。

#### 実施例-2

実施例-1で作製したものと同一のセンサで、室温飽和蒸気圧の三酸化硫黄ガス中に30秒間曝したのちに、開放電圧を測定したところ12mVであった。これはポリパラフェニレンが三酸化硫黄でドーブされたためポリピロール側の電子状態、フェルミ順位が変化したためポリピロール側がプラス、ポリパラフェニレン側がマイナスとなって電位が表れたもので、このように開放電位を測定することによっても三酸化硫黄ガスの検知が可能である。

#### 実施例-3

実施例-1において、ポリパラフェニレンの代わりにポリチオフェンを電解重合した。すなわち実施例-1においてポリピロールの薄膜を形成し

た後、約0.1モル/lのチオフェンと0.1モル/lのリチウム四フッ化ホウ素 ( $\text{LiBF}_4$ ) を含むベンゾニトリル溶液中で、20Vの電圧で電解重合することによりポリピロール薄膜の上にさらに厚さ約2  $\mu$  のポリチオフェン膜を形成した。その後実施例-1と同様に、ポリピロールのみがドーブされたセンサを作製した。

このセンサを用いて、感知対象物質として三酸化硫黄に曝したところ実施例-1と同様に整流特性が得られた。また開放電位は9mVであった。

#### 実施例-4

実施例-1において、ポリパラフェニレンの代わりにポリ-3-ヘキシルチオフェンを用い、電解重合に代えて化学重合を経て膜を形成した。すなわち実施例-1でポリピロール薄膜を形成した後、3-ヘキシルチオフェンをクロロホルム中三塩化鉄で重合して得られたポリ-3-ヘキシルチオフェンのクロロホルム溶液をポリピロール薄膜の上にキャストイングして、ポリピロール薄膜の上に厚さ約2  $\mu$  のポリ-3-ヘキシルチオフェンの膜を形成

した。その上に、くし型の金電極を蒸着してセンサとした。

このセンサを用いて、感知対象物質として三酸化硫黄に曝したところ、実施例-1と同様な整流特性が得られ、三酸化硫黄の検知が可能であった。

#### 実施例-5

実施例-1のセンサを用いて三塩化鉄を飽和させたニトロメタン溶液中に浸したのち取り出して乾燥させてから電圧-電流特性を測定したところ実施例-1と同様の整流特性が得られ、三塩化鉄の検知が可能であった。

#### 実施例-6

実施例-1のセンサを用いてアンモニアガスに曝したところ、非線形の電圧-電流特性が得られ、アンモニアの検知が可能であった。

#### 実施例-7

実施例-1のドーブされたポリピロールの代わりに銀電極を用いて、ポリパラフェニレンの代わりにポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いて電圧-電流特性を測定したが三酸化硫黄に曝することによ

り電圧-電流特性が大きく変化して、三酸化硫黄の検知が可能であった。

#### 実施例-8

第8図に示したように、ポリ-3-ヘキシルチオフェンを半導体層に用いたFET構造を有するセンサを作成し、ドレイン電流-ドレイン電圧特性を測定した。三酸化硫黄ガスに曝すことによりドレイン電流-ドレイン電圧が変化して、三酸化硫黄の検知が可能であった。

#### (発明の効果)

本発明の方法を実施することにより、導電性高分子の接合特性を利用して種々の方法で感知対象物質の検出が可能となり、工業上価値が非常に高い。

#### 4. 図面の簡単な説明

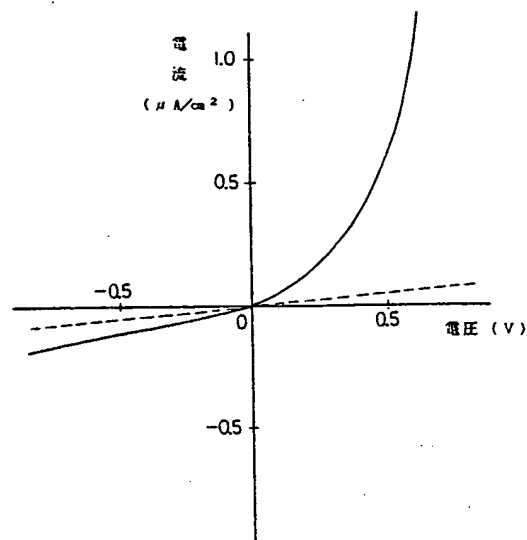
第1図ないし第4図は本発明のセンサの一例を示す図面である。第5図および第6図は本発明のセンサの断面および上面図の1例である。第7図は本発明のセンサの電圧-電流曲線の1例である。第8図はFET構造のセンサとした時の本発明の

センサの1例図である。

- 1、5、9.....電極
- 2、6、7、10、11、12.....導電性高分子
- 3.....金属
- 4、8、13.....電極
- 14.....導電性高分子
- 15.....ソース
- 16.....ドレイン
- 17.....絶縁体
- 18.....ゲート
- 19.....絶縁性基板
- 20.....金電極
- 21.....ポリパラフェニレン
- 22.....ポリピロール
- 23.....ネサガラス
- 24.....ポリ-3-ヘキシルチオフェン
- 25.....ソース(金電極)
- 26.....ドレイン(金電極)
- 27.....絶縁体( $\text{SiO}_2$ )
- 28.....ゲート(酸化インジウム)

29.....ガラス板

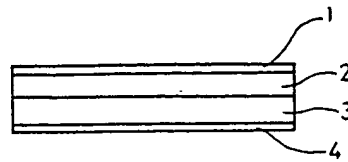
第7図



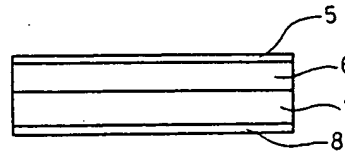
特許出願人 吉野勝美(ほか1名)

代理人(7524)最上正太郎

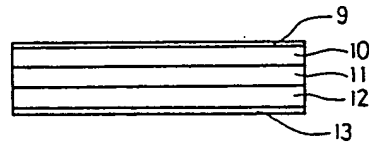
第 1 図



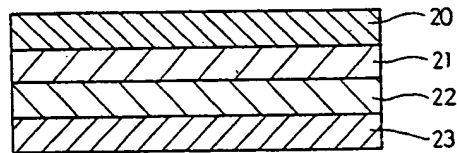
第 2 図



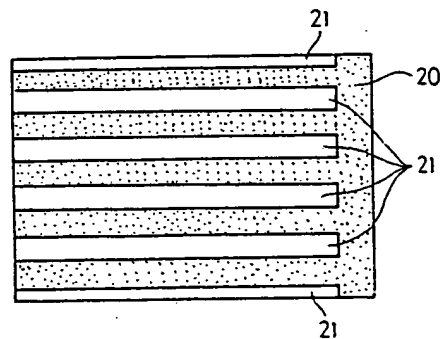
第 3 図



第 5 図

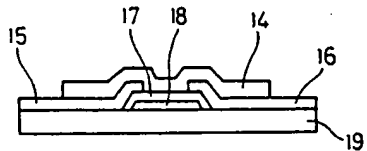


第 6 図



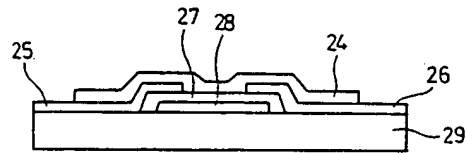
- 1、5、9 …… 電極
- 2、6、7、10、11、12 …… 導電性高分子
- 3 …… 金属
- 4、8、13 …… 電極
- 14 …… 導電性高分子
- 15 …… ソース
- 16 …… ドレイン
- 17 …… 絶縁体
- 18 …… ゲート
- 19 …… 絶縁性基板

第 4 図



- 20 …… 金電極
- 21 …… ポリパラフェニレン
- 22 …… ポリピロール
- 23 …… ネサガラス

第 8 図



- 24.....ポリ-3-ヘキシルチオフェン
- 25.....ソース（金電極）
- 26.....ドレイン（金電極）
- 27.....絶縁体（ $\text{SiO}_2$ ）
- 28.....ゲート（酸化インジウム）
- 29.....ガラス板

Partial Translation of Reference 3

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 63-215960

Filing No.: 48683/87

Filing Date: March 5, 1987

Applicant: Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

Priority: Not Claimed

KOKAI Date: September 8, 1988

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.: G 01 N 27/12

-----  
[On page 1, from left column, line 5 to right column, line  
5]

2. Claims

1) A sensor comprising a conductive high polymer junction, wherein a material to be detected is detected by detecting change in junction characteristics of the conductive high polymer junction due to contact between the conductive high polymer junction and the material to be detected.

2) The sensor of claim 1, wherein the conductive high polymer junction is a junction comprising a plurality of layers including a conductive high polymer layer.

3) The sensor of claim 1, wherein the conductive high polymer junction is a junction comprising two or more conductive high polymer layers, or a plurality of layers including two or more conductive high polymer layers.



4) The sensor of any of claims 1-3, wherein the change in junction characteristics is change in rectification characteristics.

5) The sensor of any of claims 1-3, wherein the change in junction characteristics is change in open-circuit potential.

6) The sensor of any of claims 1-5, wherein the material to be detected is gas or liquid.

[From page 2, lower right column, line 10 to page 3, upper right column, line 5]

[Embodiment]

Embodiments will now be described to further explain the present invention.

Embodiment-1

A nesa glass plate is used as an anode, and a nickel plate is used as a cathode. In an acetonitrile solution including pyrrole of approximately 0.1 mol/l and lithium boron tetrafluoride ( $\text{LiBF}_4$ ) of 0.1 mol/l, electrolytic polymerization is performed with 4V voltage and a polypyrrole thin film having 0.8  $\mu$  thickness is formed on the nesa glass plate. The electrode are taken out from the

solution, washed by acetonitrile, and dried. Thereafter, the electrode is soaked in a nitrobenzene solution including 1.2 mol/l benzene, 0.1 mol/l cupric chloride and 0.1 mol/l lithium arsenic hexafluoride ( $\text{LiAsF}_6$ ), and subjected to electrolyte polymerization with 30V voltage. Thereby, a polyparaphenylene thin film having 0.6  $\mu$  thickness is further formed on the polypyrrole thin film. Then, the electrodes are short-circuited and dedoped. Thereafter, in the electrolyte of propylene carbonate including 0.2 mol/l lithium boron tetrafluoride ( $\text{LiBF}_4$ ), 3.0 V voltage is applied to the lithium electrode to dope only polypyrrole.

The electrode is taken out from the electrolyte, washed by acetonitrile and dried. Then, a comb Au electrode is deposited on the polyparaphenylene film. A cross-sectional view of this sensor is shown in FIG. 5, an upper surface view is shown in FIG. 6. The broken line in FIG. 7 denotes the voltage-current characteristics measured in the case where polyparaphenylene of the junction is set as plus and polypyrrole is set as minus. In this case, the current is small, and shows almost linear characteristics. When this sensor is exposed to sulfur trioxide gas of the

saturated vapor pressure for 10 seconds at a room temperature and after 1 hour the voltage-current characteristics are measured, it shows a clear rectification characteristics as denoted by the solid line in FIG. 7.

Therefore, sulfur trioxide can be detected by measuring the current value on the proper minus and plus voltage point and viewing the ratio, or by change in current when a plus voltage is applied.

## CONDUCTIVE HIGH POLYMER SENSOR

Patent Number: JP63215960  
Publication date: 1988-09-08  
Inventor(s): YOSHINO KATSUMI; others: 01  
Applicant(s): KATSUMI YOSHINO; others: 01  
Requested Patent: JP63215960  
Application Number: JP19870048683 19870305  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G01N27/12  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:**To enable a material being sensed to be detected by a variety of methods by detecting change in the junction characteristics of a conductive high polymer junction due to contact between the conductive high polymer junction and the material to be detected.

**CONSTITUTION:**A material to be detected is detected by detecting change in the junction characteristics of a conductive high polymer junction, for example, rectification characteristics, an open-circuit potential or the like due to contact between the conductive high polymer junction and the material to be detected. The constitutions of the conductive high polymer junction includes the one composed of at least one conductive high polymer layer 2 and a metal layer 3, the one composed of at least two conductive high polymer layers 6 and 7 and the one composed of a plurality of those layers. A conductive high polymer is meant by a high polymer compound with a structure wherein a conjugate system is developed in a principal chain and, for example, polyacetylene, polydiacetylene or the like can be used. As the material to be detected, any one, such as hydrogen fluoride, nitric acid, iron chloride, amine compound, can be detected so long as it is brought into contact with the conductive high polymer in gas, liquid or solution condition and doped with the conductive high polymer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2